

⑮ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 31 20 542 A 1**

⑤ Int. Cl. 3:  
**G 03 G 9/08**

⑳ Aktenzeichen:  
㉔ Anmeldetag:  
㉕ Offenlegungstag:

P 31 20 542.9-51  
22. 5. 81  
25. 3. 82



DE 3120542 A 1

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③④

22.05.80 JP P68651-80  
22.05.80 JP P68653-80  
03.10.80 JP P139034-80

22.05.80 JP P68652-80  
03.10.80 JP P139033-80  
03.10.80 JP P139035-80

⑦② Erfinder:

Higashida, Osamu; Moribey, Isamu, Hitachi, JP;  
Yamamoto, Hajime, Yamashina, Kyoto, JP

⑦① Anmelder:

Hitachi Chemical Co., Ltd., Tokyo, JP

⑦④ Vertreter:

Kraus, W., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Weisert, A., Dipl.-Ing.  
Dr.-Ing., Pat.-Anw., 8000 München

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ **Positiv aufladbarer Toner**

Die Erfindung betrifft einen ein Harz, einen Farbstoff und ein Mittel zur Kontrolle der positiven Ladung enthaltenden Toner. Das Mittel zur Kontrolle der positiven Ladung wird ausgewählt aus der Gruppe Glimmer, Zinkoxid, Monoalkyl- und Dialkylzinnnoxide, quaternäre Ammoniumbromide, Metallsalze oder Ammoniumsalze höherer Fettsäuren und Urethanverbindungen. Das Mittel zur Kontrolle der Ladung besitzt eine hohe positive Ladungsfähigkeit und eine gute Dispersionsfähigkeit in dem Harz. Der Toner kann zur Entwicklung verwendet werden, wobei man Hochqualitätsbilder mit hoher Dichte in den Bildflächen und niedrigem Hintergrund in den Nicht-Bildflächen erhält.

(31 20 542)

DE 3120542 A 1

KRAUS & WEISERT

3120542

PATENTANWÄLTE

DR. WALTER KRAUS DIPLOM-CHEMIKER · DR.-ING. ANNEKÄTE WEISERT DIPL.-ING. FACHRICHTUNG CHEMIE

IRMGARDSTRASSE 15 · D-8000 MÜNCHEN 71 · TELEFON 089/797077-797078 · TELEX 05-212156 kpat d

TELEGRAMM KRAUSPATENT

2928 AW/My

HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.

Tokyo, Japan

---

Positiv aufladbarer Toner

---

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Positiv aufladbarer Toner, dadurch gekennzeichnet, daß er
  - (a) ein Harz,
  - (b) einen Farbstoff und
  - (c) ein Mittel zur Kontrolle für die positive Ladung, ausgewählt aus der Gruppe Glimmer, Zinkoxid, Monoalkylzinnoxide, Dialkylzinnoxide, quaternäre Ammoniumbromide, Metallsalze oder Ammoniumsalze von höheren Fettsäuren und Urethanverbindungen, enthält.
2. Toner nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er als Harz ein Harz mit einer Glasübergangstemperatur von 40 bis 150°C enthält.
3. Toner nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er als Mittel zur Kontrolle der Ladung Glimmer enthält.

3120542

3120542

- 2 -

4. Toner nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Glimmer in einer Menge von 1 bis 15 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Toners, vorhanden ist.
5. Toner nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er als Mittel zur Kontrolle der Ladung Zinkoxid enthält.
6. Toner nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Zinkoxid in einer Menge von 1 bis 15 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Toners, vorhanden ist.
7. Toner nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel zur Kontrolle der Ladung ein Monoalkylzinnoxid, ein Dialkylzinnoxid oder ein Gemisch davon ist.
8. Toner nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Monoalkylzinnoxid, das Dialkylzinnoxid oder ein Gemisch davon in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Toners, vorhanden ist.
9. Toner nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er als Mittel zur Kontrolle der Ladung ein quaternäres Ammoniumbromid enthält.
10. Toner nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das quaternäre Ammoniumbromid in einer Menge von 1 bis 15 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Toners, verwendet wird.
11. Toner nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel zur Kontrolle der Ladung ein Metallsalz oder ein Ammoniumsalz einer höheren Fettsäure ist.

200542

3120542

- 3 -

12. Toner nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallsalz oder das Ammoniumsalz der höheren Fettsäure in einer Menge von 1 bis 15 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Toners, verwendet wird.
13. Toner nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall in dem Metallsalz der höheren Fettsäure Li, Na, K, Mg, Ca, Ba, Al, Zn oder Pb ist.
14. Toner nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die höhere Fettsäure in dem Metallsalz oder dem Ammoniumsalz der höheren Fettsäure eine gesättigte oder ungesättigte Fettsäure mit 10 bis 42 Kohlenstoffatomen ist.
15. Toner nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel zur Kontrolle der Ladung eine Urethanverbindung ist.
16. Toner nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Urethanverbindung in einer Menge von 1 bis 50 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Toners, verwendet wird.
17. Toner nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Urethanverbindung das Reaktionsprodukt ist, welches man aus einem einwertigen oder mehrwertigen Isocyanat und einer Verbindung mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen im Molekül erhält.
18. Toner nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallsalz der höheren Fettsäure Zinkstearat ist.
19. Toner nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Urethanverbindung eine Veresterung ist, die man erhält, indem man mit  $\epsilon$ -Caprolactam die gesamten reaktiven Iso-

3120542

3120542

- 4 -

cyanatgruppen einer Verbindung blockiert, die man erhält, indem man Isophorondiisocyanat mit Trimethylolpropan umsetzt.

20. Toner nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Dialkylzinnoxid Dibutylzinnoxid ist.

21. Toner nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Monoalkylzinnoxid Monobutylzinnoxid ist.

22 05 81

3120542

- 5 -

# B e s c h r e i b u n g

Die Erfindung betrifft einen positiv ladbaren oder aufladbaren Toner, der in der Elektrophotographie und bei der elektrostatischen Aufzeichnung verwendet werden kann. Sie betrifft insbesondere einen positiv aufladbaren Toner, der für die Durchführung einer Farbentwicklung auf den oben erwähnten Gebieten verwendet werden kann.

Als Entwicklungsverfahren auf diesen Gebieten sind ein Trockenentwicklungsverfahren bekannt, bei dem ein Entwickler verwendet wird, welcher hergestellt wird, indem man feine Tonerteilchen, die ein Ladungskontrollmittel enthalten, mit Carrierteilchen, wie Glasperlen, Eisenpulver o.ä., vermischt. Als Mittel zur Kontrolle der positiven Ladung, welches bei positiv aufladbaren Tonern bei der Trockenentwicklung verwendet wird, sind beispielsweise bekannt: mit Fettsäure modifizierte Nigrosine, die in der US-PS 3 647 696 beschrieben werden. Da diese Mittel zur Kontrolle der Ladung jedoch dunkelbraun gefärbt sind, können sie in schwarzen Tonern unter Verwendung von Ruß als Farbstoff eingesetzt werden, aber sie können nicht in blauen, gelben, roten und ähnlich gefärbten Tonern verwendet werden. In der US-PS 4 021 358 wird die Verwendung von Polyaminharzen als Mittel zur Kontrolle der positiven Ladung beschrieben. Diese Ladungskontrollmittel sind farblos und können für Farbtoner verwendet werden; sie besitzen jedoch die Nachteile, daß ihre Verträglichkeit mit Harzen schlecht ist und daß ihre Dispersionsfähigkeit ebenfalls gering ist. Sie besitzen noch einen weiteren Nachteil, da, wenn der Toner gemäß einem Schmelzknetverfahren hergestellt wird, ein unangenehmer Amingeruch entsteht.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen positiv aufladbaren Toner zur Verfügung zu stellen, bei dem die oben erwähnten Nachteile nicht auftreten.

Gegenstand der Erfindung ist ein Toner, der positiv geladen werden kann und der dadurch gekennzeichnet ist, daß er

- (a) ein Harz,
- (b) einen Farbstoff und
- (c) ein Mittel zur Kontrolle der positiven Ladung, ausgewählt aus der Gruppe, die Glimmer, Zinkoxid, Dialkylzinnnoxide, Monoalkylzinnnoxide, quaternäre Ammoniumbromide, Metallsalze oder Ammoniumsalze höherer Fettsäuren und Urethanverbindungen umfaßt, enthält.

Als Harz kann man irgendwelche üblichen Harze mit einer Glasübergangstemperatur von 40°C oder mehr und 150°C oder weniger, wie Polystyrolharze, Acrylharze, Epoxyharze, Polyesterharze usw., verwenden. Beispiele dieser Harze sind Polymere und Copolymere ungesättigter Verbindungen, wie Polystyrol, Polychlorstyrol, Poly-( $\alpha$ -methylstyrol), Styrol-Chlorstyrol-Copolymere, Styrol-Propylen-Copolymere, Styrol-Butadien-Copolymere, Styrol-Vinylchlorid-Copolymere, Styrol-Vinylacetat-Copolymere, Styrol-Maleinsäure-Copolymere, Styrol-Acrylsäureester-Copolymere (z.B. Styrol-Methylacrylat-Copolymere, Styrol-Äthylacrylat-Copolymere, Styrol-Butylacrylat-Copolymere, Styrol-Octylacrylat-Copolymere, Styrol-Phenylacrylat-Copolymere usw.), Styrol-Methacrylsäureester-Copolymere (z.B. Styrol-Methylmethacrylat-Copolymere, Styrol-Äthylmethacrylat-Copolymere, Styrol-Butylmethacrylat-Copolymere, Styrol-Octylmethacrylat-Copolymere, Styrol-Phenylmethacrylat-Copolymere usw.), Styrol-Methyl- $\alpha$ -chloracrylat-Copolymere, Styrol-Acrylnitril-Acrylsäureester und dergl.. Beispiele von Epoxyharzen, die bei der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind solche, die bevorzugt ein Epoxyäquivalent von 900 bis 3500 haben; besonders bevorzugte Beispiele von Epoxyharzen sind Epikote 1004, Epikote 1007, Epikote 1009

22-15-61

3120542

- 7 -

(hergestellt von Shell Chemical Co.), Araldite GY 6084, Araldite GY 6097, Araldite GY 6099 (hergestellt von Ciba-Geigy Corp.) und ähnliche.

Beispiele von Polyesterharzen, die bei der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind Polykondensationsprodukte aus mehrwertigen Alkoholen und mehrbasischen Säuren. Bevorzugte Beispiele mehrwertiger Alkohole sind Äthylenglykol, Glycerin, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, Neopentylglykol; 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Trimethyloläthan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit und ähnliche.

Bevorzugte Beispiele mehrbasischer Säuren sind Maleinsäure, Fumarsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Trimellitsäure, Pyromellitsäure und ihre Anhydride sowie ihre Derivate. Diese Harze können allein oder als Gemisch als Komponente (a) verwendet werden.

Als Farbstoff, d.h. die Komponente (b), kann man übliche Pigmente, wie Carbonblack (Ruß), Rhodamine 6G Lake, Phthalocyaninblau, Phthalocyanin grün, Hansa Yellow G, Watchung Red Ba, Watchung Red Li und dergl.; übliche Farbstoffe, wie Monoazofarbstoffe, Diazofarbstoffe, Monoazofarbstoffe des Metallkomplex-Typs, Anthrachinonfarbstoffe, Phthalocyaninfarbstoffe, Triallylmethanfarbstoffe und dergl., verwenden. Diese Farbstoffe können allein oder als Gemisch als Komponente (b) verwendet werden.

Der Farbstoff wird bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 50 Gew.Teilen/100 Gew.Teile Harz eingesetzt. Die Menge an Farbstoff wird in Abhängigkeit von anderen Bedingungen, den Zwecken und dergl. bestimmt und kann in einigen Fällen 50 Gew.Teile überschreiten.



Als Mittel zur positiven Ladungskontrolle, d.h. als Komponente (c), kann man mindestens eine Verbindung aus der Gruppe Glimmer, Zinkoxid, Dialkylzinnoxide, Monoalkylzinnoxide, quaternäre Ammoniumbromide, Metallsalze oder Ammoniumsalze höherer Fettsäuren sowie Urethanverbindungen einsetzen.

Glimmer ist hellgelb, rosa oder purpurn gefärbt. Seine Färbung besitzt jedoch bei der Herstellung der Farbtöner keinen nachteiligen Einfluß. Da Glimmer in dem Harz gut dispergiert werden kann, erhält man bevorzugte, einheitlich geladene Töner. Als Glimmer kann man Muskowit, Biotit, Phlogopit, Lepidolith und ähnliche, üblicherweise verwendete Sorten einsetzen. Typische Beispiele sind Muskowit  $[KAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2]$ , Phlogopit  $[KMg_3(AlSi_3)O_{10}(OH)_2F_2]$ , Lepidolith  $[K_4Mg_{0-4}Fe(II)_{0-4}Li_{4-6}Al_{7-8}Si_{12-14}(OH)_{2-4}F_{2-7}]$  und dergl..

Zinkoxid ist weiß und wird daher bevorzugt für die Herstellung von Farbtönern verwendet. Da die Dispersion des Zinkoxids in dem Harz gut ist, wird es bevorzugt zur Herstellung einheitlich geladener Töner verwendet.

Dialkylzinnoxid und Monoalkylzinnoxid sind farblos und werden bevorzugt für die Herstellung gefärbter Töner verwendet. Da die Dispersion von Alkylzinnoxid in dem Harz gut ist, wird es bevorzugt zur Herstellung einheitlich geladener Töner verwendet.

Beispiele von Dialkylzinnoxiden sind Dibutylzinnoxid, Dimethylzinnoxid, Diäthylzinnoxid und dergl.. Beispiele von Monoalkylzinnoxiden sind Monobutylzinnoxid, Monomethylzinnoxid, Monoäthylzinnoxid und dergl..

Die quaternären Ammoniumbromide sind farblos und werden daher bevorzugt zur Herstellung von Farbtonern verwendet. Da die Dispersion der quaternären Ammoniumbromide in dem Harz gut ist, werden sie bevorzugt zur Herstellung einheitlich geladener Toner eingesetzt. Beispiele quaternärer Ammoniumbromide sind Cetyltrimethyl-ammoniumbromid, Cetyltriäthyl-ammoniumbromid, Tetramethyl-ammoniumbromid, Tetraäthyl-ammoniumbromid, Dodecyltrimethyl-ammoniumbromid und dergl..

Die Metallsalze oder Ammoniumsalze höherer Fettsäuren sind weiß und sie werden daher bevorzugt für die Herstellung von Farbtonern verwendet. Da die Dispersion der Metallsalze oder der Ammoniumsalze höherer Fettsäuren in dem Harz gut ist, werden sie bevorzugt zur Herstellung einheitlich geladener Toner eingesetzt.

Die höheren Fettsäuren können gesättigte oder ungesättigte Fettsäuren mit 10 bis 42 Kohlenstoffatomen sein. Metallsalze dieser Fettsäuren sind die Li-, Na-, K-, Mg-, Ca-, Ba-, Al-, Zn- und Pb-Salze dieser Fettsäuren. Beispiele gesättigter Fettsäuren sind Caprinsäure, Undecylsäure, Laurinsäure, Tridecylsäure, Myristinsäure, Pentadecylsäure, Palmitinsäure, Margarinsäure, Stearinsäure, Monodecylsäure bzw. Monodecylsäure, Arachidinsäure, Behensäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure, Heptacosaninsäure, Montaninsäure, Mellosinsäure, Laccersinsäure und dergl.. Beispiele ungesättigter Fettsäuren sind Ölsäure, Elaidinsäure, Cetolsäure, Erukasäure, Brassidinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Arachidonsäure, Stearolsäure und dergl.. Man kann ebenfalls gesättigte oder ungesättigte, zweibasische Säuren, wie Sebacinsäure, Dodecandionsäure u.ä., verwenden.

Die Urethanverbindungen sind farblos. Sie werden bevorzugt für die Herstellung von Farbtonern verwendet. Da die Di-

spersion der Urethanverbindungen in dem Harz gut ist, werden sie bevorzugt zur Herstellung einheitlich geladener Toner verwendet.

Als Urethanverbindungen kann man solche mit einer oder mehreren Urethanbindungen verwenden. Von diesen sind solche mit 500 oder weniger Urethanbindungen bevorzugt. Diese Urethanverbindungen können hergestellt werden, indem man ein ein- oder mehrwertiges Isocyanat mit einer Verbindung mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen im Molekül nach an sich bekannten Verfahren umsetzt. Beispiele von ein- oder mehrwertigen Isocyanaten sind Phenylisocyanat, Tolylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat und dergl., Beispiele von Verbindungen mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen im Molekül sind Phenole, wie Phenol, Bisphenol A, usw.; Alkohole, wie Äthylenglykol, 1,3-Propylen-glykol, Neopentylglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, Trimethyloläthan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit und dergl.. Die bei der vorliegenden Erfindung verwendeten Urethanverbindungen umfassen solche, die man erhält, indem man einen Teil oder die gesamten Isocyanatgruppen, die in der Urethanverbindung verbleiben, die man durch Umsetzung eines Isocyanats mit einer Verbindung mit mindestens einer Hydroxylgruppe im Molekül erhalten hat, mit einem Blockierungsmittel, wie  $\epsilon$ -Caprolactam etc., blockiert.

Das Mittel zur Kontrolle der Ladung bzw. das Ladungskontrollmittel wird bevorzugt in einer Menge von 1 bis 15 Gew.% im Falle von Glimmer, Zinkoxid, den quaternären Ammoniumbromiden, den Metallsalzen oder Ammoniumsalzen höherer Fettsäuren, von 0,5 bis 10 Gew.% im Falle der Monoalkyl- und Dialkylzinnoxid und von 1 bis 50 Gew.% im Falle der Urethanverbindungen, bezogen auf das Gesamtge-

wicht des Toners, verwendet. Wenn die Menge zu gering ist, z.B. weniger als 0,5 Gew.% im Falle der Monoalkyl- und Dialkylzinnoxide oder weniger als 1 Gew.% in den anderen Fällen beträgt, besitzt der Toner eine ungenügende positive Ladung und kann praktisch nicht verwendet werden. Wenn andererseits die Menge zu groß ist, z.B. mehr als 50 Gew.% im Falle der Urethanverbindungen, mehr als 10 Gew.% im Falle der Monoalkyl- und Dialkylzinnoxide oder mehr als 15 Gew.% in den anderen Fällen beträgt, ist die positive Ladung des Toners zu stark und die elektrostatische Anziehung für Glasperlen, Eisenpulver oder dergl., die als Träger verwendet werden, nimmt zu, wobei eine unerwünschte Erniedrigung in der Fluidität des Entwicklers auftritt und die Bilddichte verschlechtert wird.

Der erfindungsgemäße Toner kann weiter übliche Zusatzstoffe, wie kolloidales Siliciumdioxid, Metallsalze von Fettsäuren, Fluorpolymere, Silikonöl u.ä., abhängig von der Notwendigkeit, enthalten.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. In den Beispielen sind alle Teile durch das Gewicht ausgedrückt.

#### B e i s p i e l 1

96 Teile Styrol-Butylmethacrylat-Copolymeres, 1 Teil Rhodamine 6G Lake-Pigment als Farbstoff und 3 Teile Glimmer (Takara Mica M-1, hergestellt von Shiraishi Calcium Co., Ltd.) als Ladungskontrollmittel werden trocken vermischt und dann in der Schmelze vermischt. Nach dem Abkühlen wird das Gemisch unter Verwendung einer Hammermühle grob zerkleinert und schließlich unter Verwendung einer Pulverisierungsvorrichtung des Air-Jet-Typs fein zerkleinert. Das entstehende, feine Pulver wird so klassifiziert, daß in Pulver von 5 bis 30  $\mu$ m als Toner erhalten

wird. Zu 3 Teilen des Toners gibt man 100 Teile kugelförmige Eisenoxidperlen und vermischt unter Bildung eines Entwicklers gut. Der Entwickler besitzt ein Tonerladung-zu-Masse-Verhältnis von  $+19,0$  ( $\mu\text{C}/\text{g Toner}$ ), das gemäß dem Abblas-Verfahren bestimmt wird.

Zum Vergleich wird ein Toner, der keinen Glimmer enthält, hergestellt und für die Herstellung eines Entwicklers auf gleiche Weise wie oben beschrieben verwendet. Der entstehende Entwickler besitzt ein Tonerladung-zu-Masse-Verhältnis von  $+8,2$  ( $\mu\text{C}/1 \text{ g Toner}$ ).

Übertragene Bilder werden erhalten, indem man diese Tonerteilchen wie folgt verwendet: Nach dem einheitlichen Laden einer Selentrommel, die mit einer peripheren Geschwindigkeit von etwa  $10 \text{ cm/sec}$  rotiert, mit einer Koronaspannung von  $+5 \text{ kV}$  wird die Selentrommel mit Licht durch ein negatives Manuskriptbild belichtet. Dann wird die Umkehrentwicklung durchgeführt, indem man Entwickler verwendet, welche Eisenoxidperlen und Tonerteilchen enthalten. Die Entwicklung wird als magnetische Bürstenentwicklung durchgeführt, und man erhält ein positives Manuskriptbild aus Tonerteilchen auf der Selentrommel. Danach wird eine Koronaspannung von  $-5 \text{ kV}$  an die Unterseite von üblichem Kopierpapier (einfaches Papier) angelegt, und man erhält auf dem Papier das übertragene Bild.

Wird ein Glimmer enthaltender Toner verwendet, besitzen die entstehenden Bilder eine gute Qualität, weisen eine hohe Dichte in den Bildflächen auf und einen niedrigen Hintergrund in den Nicht-Bild-Flächen.

Wenn andererseits ein Toner verwendet wird, der keinen Glimmer enthält, findet ein Tonerabwerfen von der magnetischen Bürst statt, und das entstehende Bild besitzt eine schlechte

te Qualität, eine niedrige Dichte in den Bildflächen und einen hohen Hintergrund in den Nicht-Bild-Flächen.

### B e i s p i e l 2

Ein Toner wird auf gleiche Weise, wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt, mit der Ausnahme, daß als Farb-Phthalocyaninblau anstelle von Rhodamine 6G Lake verwendet wird. Zum Vergleich wird ein Toner, der keinen Glimmer enthält, ebenfalls gleichfalls hergestellt. Die Entwickler werden auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt. Das Tonerladung-zu-Masse-Verhältnis des Glimmer enthaltenden Entwicklers beträgt  $+13,0$  ( $\mu\text{C}/1$  g Toner) und das des Entwicklers, der keinen Glimmer enthält, beträgt  $+0,3$  ( $\mu\text{C}/1$  g Toner).

Übertragene Bilder werden auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 beschrieben erhalten. Wird der Glimmer enthaltende Toner verwendet, so besitzen die entstehenden Bilder eine gute Qualität mit hoher Dichte in den Bildflächen und niedrigem Hintergrund in den Nicht-Bild-Flächen.

Wenn andererseits ein Toner verwendet wird, der keinen Glimmer enthält, so findet ein Tonerabwerfen von der magnetischen Bürste statt, und das entstehende Bild besitzt eine schlechte Qualität, eine niedrigere Dichte in den Bildflächen und einen höheren Hintergrund in den Nicht-Bild-Flächen.

### B e i s p i e l 3

Ein Toner wird gemäß Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, daß als Ladungskontrollmittel Zinkoxid anstelle von Glimmer verwendet wird. Zum Vergleich wird ein Toner, der kein Zinkoxid enthält, ebenfalls hergestellt. Die Entwickler werden auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 her-

gestellt. Das Tonerladung-zu-Masse-Verhältnis des Zinkoxid enthaltenden Entwicklers beträgt  $+18,8$  ( $\mu\text{C}/1$  g Toner) und dasjenige des kein Zinkoxid enthaltenden Entwicklers  $+8,2$  ( $\mu\text{C}/1$  g Toner).

Übertragene Bilder werden auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt. Wird der Zinkoxid enthaltende Toner verwendet, so besitzen die entstehenden Bilder eine gute Qualität, weisen eine hohe Dichte in den Bildflächen und einen niedrigen Hintergrund in den Nicht-Bild-Flächen auf.

Wenn andererseits ein Toner verwendet wird, der kein Zinkoxid enthält, findet ein Tonerabwerfen von der magnetischen Bürste statt und das entstehende Bild besitzt eine schlechte Qualität, weist eine niedrigere Dichte in den Bildflächen und einen höheren Hintergrund in den Nicht-Bild-Flächen auf.

#### Beispiel 4

Ein Toner wird gemäß Beispiel 3 hergestellt, mit der Ausnahme, daß als Farbstoff Phthalocyaninblau anstelle von Rhodamine 6G Lake verwendet wird. Zum Vergleich wird ein Toner, der kein Zinkoxid enthält, ebenfalls hergestellt. Entwickler werden auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt. Das Tonerladung-zu-Masse-Verhältnis des Zinkoxids enthaltenden Entwicklers beträgt  $+15,5$  ( $\mu\text{C}/1$  g Toner) und dasjenige des kein Zinkoxid enthaltenden Entwicklers  $+0,3$  ( $\mu\text{C}/1$  g Toner).

Übertragene Bilder werden auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt. Wird der Zinkoxid enthaltende Toner verwendet, so besitzen die entstehenden Bilder eine gute Qualität, weisen eine hohe Dichte in den Bildflächen und einen niedrigen Hintergrund in den Nicht-Bild-Flächen auf.

Wird andererseits der Toner verwendet, der kein Zinkoxid enthält, findet ein Tonerabwerfen von der magnetischen Bürste statt und das entstehende Bild besitzt eine schlechte Qualität, weist eine niedrigere Dichte in den Bildflächen und einen höheren Hintergrund in den Nicht-Bildflächen auf.

#### Beispiel 5

Ein Toner wird gemäß Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, daß als Ladungskontrollmittel Dibutylzinnoxid anstelle von Glimmer verwendet wird. Zum Vergleich wird ein Toner, der kein Dibutylzinnoxid enthält, ebenfalls hergestellt. Entwickler werden auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt. Das Tonerladung-zu-Masse-Verhältnis des Dibutylzinnoxid enthaltenden Entwicklers beträgt +42,5 ( $\mu\text{C}/1 \text{ g Toner}$ ) und dasjenige des kein Dibutylzinnoxid enthaltenden Entwicklers +8,2 ( $\mu\text{C}/1 \text{ g Toner}$ ).

Übertragene Bilder werden auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 erhalten. Wird der Dibutylzinnoxid enthaltende Toner verwendet, besitzt das entstehende Bild gute Qualität, hohe Dichte in den Bildflächen und niedrigen Hintergrund in den Nicht-Bild-Flächen.

Wird andererseits der Toner verwendet, der kein Dibutylzinnoxid enthält, findet ein Tonerabwerfen von der magnetischen Bürste statt und das entstehende Bild besitzt eine schlechte Qualität, eine niedrigere Dichte in den Bildflächen und einen höheren Hintergrund in den Nicht-Bild-Flächen.

#### Beispiel 6

Ein Toner wird gemäß Beispiel 5 hergestellt, mit der Ausnahme, daß als Farbstoff Phthalocyaninblau anstelle von



Rhodamine 6G Lake verwendet wird. Zum Vergleich wird ebenfalls ein Toner hergestellt, der kein Dibutylzinnoxid enthält. Entwickler werden auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt. Das Tonerladung-zu-Masse-Verhältnis des Dibutylzinnoxid enthaltenden Entwicklers beträgt +35,0 ( $\mu\text{C}/1 \text{ g Toner}$ ) und dasjenige des kein Dibutylzinnoxid enthaltenden Entwicklers +0,3 ( $\mu\text{C}/1 \text{ g Toner}$ ).

Übertragene Bilder werden auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 erhalten. Verwendet man den Dibutylzinnoxid enthaltenden Toner, so besitzt das entstehende Bild eine gute Qualität, hohe Dichte in den Bildflächen und niedrigen Hintergrund in den Nicht-Bild-Flächen.

Verwendet man andererseits den Toner, der kein Dibutylzinnoxid enthält, findet ein Tonerabwerfen von der magnetischen Bürste statt und das entstehende Bild besitzt eine schlechte Qualität, niedrigere Dichte in den Bildflächen und höheren Hintergrund in den Nicht-Bild-Flächen.

#### B e i s p i e l 7

Ein Toner wird gemäß Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, daß als Ladungskontrollmittel Cetyltrimethylammoniumbromid anstelle von Glimmer verwendet wird. Zum Vergleich wird ebenfalls ein Toner hergestellt, der kein Cetyltrimethylammoniumbromid enthält. Entwickler werden auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt. Das Tonerladung-zu-Masse-Verhältnis des Cetyltrimethylammoniumbromid enthaltenden Entwicklers beträgt +16,6 ( $\mu\text{C}/1 \text{ g Toner}$ ) und dasjenige des kein Cetyltrimethylammoniumbromid enthaltenden Entwicklers +8,2 ( $\mu\text{C}/1 \text{ g Toner}$ ).

Übertragene Bilder werden auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt. Verwendet man den Cetyltrimethylammoniumbromid enthaltenden Toner, so besitzt das entstehende

Bild eine gute Qualität, eine hohe Dichte in den Bildflächen und einen niedrigen Hintergrund in den Nicht-Bild-Flächen.

Verwendet man andererseits den Toner, der kein Cetyltrimethylammoniumbromid enthält, so findet ein Tonerabwerfen von der magnetischen Bürste statt und das entstehende Bild weist eine schlechte Qualität, niedrigere Dichte in den Bildflächen und höheren Hintergrund in den Nicht-Bild-Flächen auf.

#### Beispiel 8

Ein Toner wird gemäß Beispiel 7 hergestellt, mit der Ausnahme, daß als Farbstoff Phthalocyaninblau anstelle von Rhodamine 6G Lake verwendet wird. Zum Vergleich wird ebenfalls ein Toner hergestellt, der kein Cetyltrimethylammoniumbromid enthält. Entwickler werden auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt. Das Tonerladung-zu-Masse-Verhältnis des Cetyltrimethylammoniumbromid enthaltenden Entwicklers beträgt  $+13,7$  ( $\mu\text{C}/1$  g Toner) und dasjenige des kein Cetyltrimethylammoniumbromid enthaltenden Entwicklers  $+0,3$  ( $\mu\text{C}/1$  g Toner).

Übertragene Bild werden auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 erhalten. Verwendet man den Cetyltrimethylammoniumbromid enthaltenden Toner, weist das entstehende Bild eine gute Qualität, hohe Dichte in den Bildflächen und niedrigen Hintergrund in den Nicht-Bild-Flächen auf.

Verwendet man andererseits den Toner, der kein Cetyltrimethylammoniumbromid enthält, so findet ein Tonerabwerfen von der magnetischen Bürste statt und das entstehende Bild weist eine schlechte Qualität, niedrigere Dichte in den Bildflächen und höheren Hintergrund in den Nicht-Bild-Flächen auf.

### Beispiel 9

Ein Toner wird gemäß Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, daß als Ladungskontrollmittel Zinkstearat anstelle von Glimmer verwendet wird. Zum Vergleich wird ebenfalls ein Toner hergestellt, der kein Zinkstearat enthält. Entwickler werden auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt. Das Tonerladung-zu-Masse-Verhältnis des Zinkstearat enthaltenden Entwicklers beträgt  $+42,0 (\mu\text{C}/1 \text{ g Toner})$  und dasjenige des kein Zinkstearat enthaltenden Entwicklers  $+8,2 (\mu\text{C}/1 \text{ g Toner})$ .

Übertragene Bilder werden auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 erhalten. Verwendet man den Zinkstearat enthaltenden Toner, so weist das entstehende Bild eine gute Qualität, hohe Dichte in den Bildflächen und niedrigen Hintergrund in den Nicht-Bild-Flächen auf.

Verwendet man andererseits den Toner, der kein Zinkstearat enthält, so findet ein Tonerabwerfen von der magnetischen Bürste statt und das entstehende Bild weist eine schlechte Qualität, niedrigere Dichte in den Bildflächen und höheren Hintergrund in den Nicht-Bild-Flächen auf.

### Beispiel 10

Ein Toner wird gemäß Beispiel 9 hergestellt, mit der Ausnahme, daß als Farbstoff Phthalocyaninblau anstelle von Rhodamine 6G Lake eingesetzt wird. Zum Vergleich wird ebenfalls ein Toner hergestellt, der kein Zinkstearat enthält. Entwickler werden auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise hergestellt. Das Tonerladung-zu-Masse-Verhältnis des Zinkstearat enthaltenden Entwicklers beträgt  $+34,1 (\mu\text{C}/1 \text{ g Toner})$  und dasjenige des kein Zinkstearat enthaltenden Entwicklers  $+0,3 (\mu\text{C}/1 \text{ g Toner})$ .

Übertragene Bilder werden auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt. Wird der Zinkstearat enthaltende Toner verwendet, so weist das entstehende Bild eine gute Qualität, hohe Dichte in den Bildflächen und niedrigen Hintergrund in den Nicht-Bild-Flächen auf.

Verwendet man andererseits den Toner, der kein Zinkstearat enthält, so findet ein Tonerabwerfen von der magnetischen Bürste statt und das entstehende Bild weist eine schlechte Qualität, niedrigere Dichte in den Bildflächen und höheren Hintergrund in den Nicht-Bild-Flächen auf.

#### Beispiel 11

Gemäß Beispiel 1 wird ein Toner hergestellt, mit der Ausnahme, daß als Ladungskontrollmittel eine Urethanverbindung (Crelan U502, hergestellt von Bayer AG; ein Produkt, das erhalten wird, indem man die verbleibende Isocyanatgruppe einer Verbindung, die durch Umsetzung von 3 Mol Isophorondiisocyanat mit 1 Mol Trimethylolpropan erhalten wird, mit  $\epsilon$ -Caprolactam blockiert) anstelle von Glimmer verwendet wird. Zum Vergleich wird ebenfalls ein Toner hergestellt, der keine Urethanverbindung enthält. Entwickler werden auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise hergestellt. Das Tonerladung-zu-Masse-Verhältnis des die Urethanverbindung enthaltenden Entwicklers beträgt +21,8 ( $\mu\text{C}/1 \text{ g Toner}$ ) und dasjenige des keine Urethanverbindung enthaltenden Entwicklers +8,2 ( $\mu\text{C}/1 \text{ g Toner}$ ).

Übertragene Bilder werden auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 erhalten. Verwendet man den die Urethanverbindung enthaltenden Toner, so weist das entstehende Bild eine gute Qualität, hohe Dichte in den Bildflächen und niedrigen Hintergrund in den Nicht-Bild-Flächen auf.

Verwendet man andererseits den Toner, der keine Urethanverbindung enthält, so findet ein Tonerabwerfen von der magnetischen Bürste statt und das entstehende Bild weist eine schlechte Qualität, niedrigere Dichte in den Bildflächen und höheren Hintergrund in den Nicht-Bild-Flächen auf.

#### Beispiel 12

Gemäß Beispiel 11 wird ein Toner hergestellt, mit der Ausnahme, daß als Farbstoff Phthalocyaninblau anstelle von Rhodamine 6G Lake verwendet wird. Zum Vergleich wird ebenfalls ein Toner hergestellt, der keine Urethanverbindung enthält. Entwickler werden auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise hergestellt. Das Tonerladung-zu-Masse-Verhältnis des die Urethanverbindung enthaltenden Entwicklers beträgt  $+14,0$  ( $\mu\text{C}/1 \text{ g Toner}$ ) und dasjenige des keine Urethanverbindung enthaltenden Entwicklers  $+0,3$  ( $\mu\text{C}/1 \text{ g Toner}$ ).

Übertragene Bilder werden auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 erhalten. Wird der die Urethanverbindung enthaltende Toner verwendet, so weist das entstehende Bild eine gute Qualität, hohe Dichte in den Bildflächen und niedrigen Hintergrund in den Nicht-Bild-Flächen auf.

Verwendet man andererseits den Toner, der keine Urethanverbindung enthält, so findet ein Tonerabwerfen von der magnetischen Bürste statt und das entstehende Bild weist eine schlechte Qualität, niedrigere Dichte in den Bildflächen und höheren Hintergrund in den Nicht-Bild-Flächen auf.

#### Beispiel 13

Gemäß Beispiel 1 wird ein Toner hergestellt, mit der Ausnahme, daß als Ladungskontrollmittel Monobutylzinnoxid anstelle von Glimmer und als Farbstoff Watchung Red Ba anstelle von Rhodamine 6G Lake verwendet wird. Zum Vergleich

wird ebenfalls ein Toner hergestellt, der kein Monobutylzinnoxid enthält. Entwickler werden auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise hergestellt. Das Tonerladung-zu-Masse-Verhältnis des Monobutylzinnoxid enthaltenden Entwicklers beträgt  $+25,8$  ( $\mu\text{C}/1 \text{ g Toner}$ ) und dasjenige des kein Monobutylzinnoxid enthaltenden Entwicklers  $-9,3$  ( $\mu\text{C}/1 \text{ g Toner}$ ).

Übertragene Bilder werden wie in Beispiel 1 erhalten. Verwendet man den Monobutylzinnoxid enthaltenden Toner, weist das entstehende Bild eine gute Qualität, hohe Dichte in den Bildflächen und niedrigen Hintergrund in den Nicht-Bild-Flächen auf.

Verwendet man andererseits den Toner, der kein Monobutylzinnoxid enthält, so findet ein Tonerabwerfen von der magnetischen Bürste statt und das entstehende Bild weist eine schlechte Qualität, niedrigere Dichte in den Bildflächen und höheren Hintergrund in den Nicht-Bild-Flächen auf.

Wie oben erwähnt, werden die speziellen Verbindungen als positive Ladungskontrollmittel erfindungsgemäß verwendet. Da diese Verbindungen kaum gefärbt sind oder weiß oder farblos sind und eine hohe positive Ladungsfähigkeit aufweisen, können Toner, die positiv geladen werden können, mit der gewünschten Farbe hergestellt werden, ohne daß die den Farbstoffen inhärente Farbe verlorenggeht. Da die Dispersionsfähigkeit dieser Ladungskontrollmittel in dem Harz gut ist, können einheitlich geladene Toner leicht hergestellt werden. Werden solche Toner zum Entwickeln verwendet, erhält man Bilder guter Qualität mit hoher Dichte in den Bildflächen und niedrigem Hintergrund in den Nicht-Bild-Flächen. Wird zusätzlich der Toner gemäß einem Schmelzknetverfahren hergestellt, entsteht ein unangenehmer Geruch.

Ende der Beschreibung.